

DE19707754

Title: Production of magnetic alloy particles

Abstract:

Production of magnetic alloy particles comprises: (a) preparing a starting material consisting of hydrated iron oxide particles and iron oxide particles, where the starting particles contain 15-45 at.% cobalt; (b) reducing the particles to magnetic alloy particles; (c) passivating the alloy particles in an oxygen-contg. atmosphere at 20-100°C; (d) annealing the passivated particles in an inert atmosphere at 120-450°C; and (e) further oxidising the annealed alloy particles in an oxygen-contg. atmosphere. Also claimed are the magnetic alloy particles produced.



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 07 754 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 F 1/20
H 01 F 1/09

②① Aktenzeichen: 197 07 754.4
②② Anmeldetag: 26. 2. 97
②③ Offenlegungstag: 11. 9. 97

DE 197 07 754 A 1

③⑩ Unionspriorität:

612517 07.03.96 US

⑦① Anmelder:

Imation Corp., Oakdale, Minn. 55128, US; Toda
Kogyo Corp., Hiroshima, JP

⑦④ Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

⑦② Erfinder:

Lown, Jean A., Oakdale, Minn., US; Ota, Yasutaka,
Hiroshima, JP; Okinaka, Kenji, Hiroshima, JP;
Kawasaki, Hirofumi, Hiroshima, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Magnetlegierungspartikeln

⑤⑦ Die Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hochstabi-
ler Magnetlegierungspartikel mit hohen Koerzitivkräften und
hohem Sättigungsmagnetismus, mit den Schritten:

- a) Bereitstellen eines Ausgangsstoffs, der aus der Gruppe
gewählt wird, die aus Eisenoxidhydratpartikeln und Eisen-
oxidpartikeln besteht, wobei das Ausgangspartikel von etwa
15 bis etwa 45 Atom-% Co, bezogen auf die vorhandene
Fe-Menge, aufweist,
- b) Reduzieren der Ausgangspartikel zu Magnetlegierungs-
partikeln,
- c) Passivieren der Magnetlegierungspartikel in einer sauer-
stoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen
etwa 20 und 100°C,
- d) Glühen der passivierten Magnetlegierungspartikel in einer
Inertatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 120 bis etwa
450°C und
- e) weiteres Oxidieren der geglühten Magnetlegierungspar-
tikel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

DE 197 07 754 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Patent provided by Sughrue Mion, P.B. 07 702 037/580

10/23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Magnetlegierungspartikeln bzw. Partikeln oder Teilchen aus einer magnetischen Legierung.

- 5 Mit der Entwicklung von kleineren und leichteren Magnetaufzeichnungs- und -wiedergabegeräten werden höhere Leistungsanforderungen an magnetische Aufzeichnungsträger, z. B. Magnetbänder oder Magnetplatten, gestellt. Höhere Aufzeichnungsdichte und höhere Ausgangsleistung, insbesondere verbesserte Frequenzkennwerte und ein verringerter Rauschpegel werden gefordert. Um magnetische Aufzeichnungsträger hoher Leistung herzustellen, sind feine magnetische Pigmentpartikel mit hoher Koerzitivkraft (H_c) und Sättigungsmagnetisierung (σ_s) erforderlich. Außerdem sind ein geringer Verschlechterungsgrad der Koerzitivkraft und der
- 10 Sättigungsmagnetisierung notwendig, um eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit der magnetischen Aufzeichnungsträger über die Zeit zu verhindern.

- Magnetische Metallegierungspartikel sind bisher zur Verwendung in magnetischen Aufzeichnungsträgern hoher Dichte hergestellt worden. Diese Materialien werden häufig durch Erwärmung eines Rohmaterials, normalerweise Eisenoxidhydrat (FeOOH) oder Eisenoxid, unter Anwesenheit eines Reduktionsmittels hergestellt. Die resultierenden Partikel haben aufgrund der Feinheit der Partikel sehr hohe Oberflächenaktivitätspegel. Wenn diese Partikel der Luft ausgesetzt werden, reagieren sie schnell mit Sauerstoff und erzeugen dabei eine große Wärmemenge. Diese Oxidationsreaktion wandelt einen Teil der Partikel in ein Oxid um, was zu einer deutlichen Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften führt.

- 20 Um diese unerwünschte, schnelle Oxidation zu vermeiden, ist bisher ein Passivierungsverfahren (langsame, gesteuerte Oxidation) verwendet worden, um eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche des Partikels herzustellen. Obwohl dieser langsame Oxidationsprozeß die unerwünschte schnelle Oxidation verhindert, bleibt die Stabilität allerdings unzureichend. Siehe die japanische Kokai-Patentanmeldung Nr. Sho 61[1986]-154 112. Eine Verschlechterung der Koerzitivkraft und der Sättigungsmagnetisierung tritt allmählich mit der Zeit auf.

- 25 Außerdem haben nadelförmige Magnetpartikel mit sehr kleinen Abmessungen, insbesondere mit Durchmessern kleiner als etwa $0,1 \mu\text{m}$, eine höhere Koerzitivkraft und weisen einen höheren Verbesserungsgrad des Rauschpegels gegenüber ähnlichen größeren Partikeln auf. Leider nimmt die dünne Oxidschicht, die im Passivierungsschritt entsteht, einfach aufgrund der Fläche-Volumen-Verhältnisse einen größeren Anteil an solchen erwünschten kleinen Partikeln. Da ein größerer Anteil an den Partikeln eine Oxidschicht ist, verringert sich die Sättigungsmagnetisierung deutlich. Außerdem ist die Oxidationsstabilität, die erreicht wird, wenn eine Passivierungsoxidation mit herkömmlichen Verfahren durchgeführt wird, unzureichend. Dies trägt auch zu der Verschlechterung der Koerzitivkraft und der Sättigungsmagnetisierung über die Zeit bei.

- Es sind bisher Verfahren vorgeschlagen worden, um die Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung über die Zeit zu verringern. Einige dieser Verfahren sind: ein Verfahren zur Wärmebehandlung in einer Inertatmosphäre bei Temperaturen von 100 bis 500°C nach Ausbildung einer Oxidschicht in einem Passivierungsoxidationsschritt (japanische Kokai-Patentanmeldung Nr. Sho 61[1986]-154 112; ein Verfahren zum Glühen, nach dem anfänglichen Oxidationsverfahren, in einem Inertgas bei 80 bis 600°C für $0,5$ bis 24 h, gefolgt von einem weiteren Oxidationsverfahren (japanische Kokoku-Patentanmeldung Nr. Hei 2[1990]-46 642); ein Verfahren mit Passivierungsoxidation, gefolgt von einer Wärmebehandlung in einem Inertgas bei 150 bis 600°C für $0,2$ bis 24 h, gefolgt von einer weiteren Oxidation in einem Fließbettreaktor (japanische Kokai-Patentanmeldung Nr. Hei 3[1991]-169 001). Diese zitierten Dokumente vermitteln keine Lehre bezüglich des Vorhandenseins von Kobalt in der Magnetlegierung.

- Andere Versuche, Eigenschaften der Magnetmetallegierungen zu verbessern, sind u. a. ein Aufbringen von Kobaltionen oder Kobalt(II)-hydroxid auf die Ausgangspartikel, gefolgt von einer Reduktion zur Magnetlegierung (japanische Kokai-Patentanmeldung Nr. Hei 1[1989]-257 309 und Sho 56[1981]-16 604). Siehe auch die japanischen Patentanmeldungen Nr. Sho 52[1977]-121 799; Hei 4[1992]-47 962; und die japanische Kokai-Patentanmeldung Nr. Hei 3[1991]-49 026. Diese zitierten Dokumente lehren nicht, daß die Partikel nach einer Passivierung der Magnetlegierung in einer Inertatmosphäre gegläht werden können. Die zitierten Dokumente lehren nicht, daß Koerzitivkraftstabilität durch das Vorhandensein von Kobalt verbessert wird.

- 50 Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben ein Verfahren zur Herstellung entdeckt, das nadelförmige Magnetlegierungspartikel bereitstellt, die hohe Koerzitivkraft (H_c), hohe Sättigungsmagnetisierung (σ_s) und eine geringe Verschlechterung sowohl von H_c als auch σ_s über die Zeit haben.

- Während einige zitierte Dokumente, siehe insbesondere JP 2-46 642, JP 3-169 001 und JP 61-154 112, lehren, daß die Stabilität der Sättigungsmagnetisierung durch Glühen in einer Inertatmosphäre verbessert werden kann, haben die Anmelder entdeckt, daß die Verfahren, wie sie in diesen zitierten Dokumenten gelehrt werden, aber auch eine größere Verschlechterung der Koerzitivkraft mit der Zeit, d. h. eine schlechtere Koerzitivkraftstabilität, bewirken. Überraschenderweise haben die Anmelder festgestellt, daß, wenn Ausgangspartikel relativ hohe Kobaltwerte haben und die Partikel reduziert, durch Oxidation passiviert, in einer Inertatmosphäre gegläht und dann einem zweiten Oxidationsschritt unterzogen werden, die resultierenden Magnetlegierungspartikel die gewünschten Eigenschaften haben.

- 60 Insbesondere weist das Verfahren die Schritte auf:

- a) Bereitstellen eines Ausgangsstoffs, der aus der Gruppe gewählt wird, die aus Eisenoxidhydratpartikeln und Eisenoxidpartikeln besteht, wobei das Ausgangspartikel von etwa 15 bis etwa 45 Atom-% Co, bezogen auf die vorhandene Fe-Menge, aufweist,
- b) Reduzieren der Ausgangspartikel zu Magnetlegierungspartikeln,
- c) Passivieren der Magnetlegierungspartikel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 100°C ,

- d) Glühen der passivierten Magnetlegierungspartikel in einer Inertatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 120 bis etwa 450°C und
e) weiteres Oxidieren der geglühten Magnetlegierungspartikel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

Die Ausgangspartikel bzw. Vorläuferpartikel oder -teilchen, die in diesem Verfahren verwendet werden, haben vorzugsweise einen Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 0,18 µm, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,15 µm. Die Ausgangspartikel sind nadelförmig. Die Ausgangspartikel haben vorzugsweise ein Längenverhältnis (Hauptachse:Nebenachse) von 4 oder mehr, besonders bevorzugt etwa 4 bis 10 und am meisten bevorzugt etwa 5 bis 8. Dies umfaßt z. B. zapfenförmige, spindelförmige, säulenförmige, reiskornförmige Partikel usw. Spindelförmige Partikel mit einer engen Größenverteilung und wenigen verzweigten Partikeln werden bevorzugt, da die Wahrscheinlichkeit größer ist, daß sie Magnetlegierungspartikel mit hoher Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung werden. Wenn das Längenverhältnis unter 4 ist, ist eine hohe Koerzitivkraft schwer zu erreichen. Wenn das Längenverhältnis über 10 ist, ist eine hohe Sättigungsmagnetisierung schwer zu erreichen.

Den Ausgangsstoff können Eisenoxidhydratpartikel oder Eisenoxidpartikel bilden. Beispiele für Eisenoxidhydratpartikel sind u. a. Goethit, Akaganit, Lepidokrokit usw. Goethit wird besonders bevorzugt. Goethit kann beispielsweise durch Herbeiführung einer Naßoxidation einer Suspension eines Fällungsprodukts hergestellt werden, das durch Mischen eines Ferrosalzes und eines Alkalihydroxids und/oder Alkalicarbonats entsteht. Beispiele für Eisenoxidpartikel sind Hämatit, Maghämait, Magnetit, Berthollid ((FeO)_xFe₂O₃, wobei gilt: 0 < x < 1) usw. Hämatit kann beispielsweise durch thermische Dehydrierung von Goethit erzeugt werden. Magnetit kann beispielsweise durch thermische Reduktion von Hämatit erzeugt werden. Berthollid kann beispielsweise durch partielle thermische Oxidation des Magnetit oder partielle thermische Reduktion von Hämatit erzeugt werden.

Die Ausgangspartikel weisen etwa 15 bis 45 Atom-%, vorzugsweise 20 bis 45 Atom-% Kobalt auf, bezogen auf die vorhandene Fe-Menge, d. h. 100 × (Co-Atome/Fe-Atome). Wenn weniger als 15 Atom-% Kobalt verwendet wird, wird keine Verbesserung der Stabilität der Koerzitivkraft bei dem Magnetlegierungserzeugnis erreicht. Wenn mehr als 45 Atom-% Kobalt verwendet wird, beginnt die Sättigungsmagnetisierung des Magnetlegierungserzeugnisses sich zu verschlechtern.

Die kobalthaltigen Eisenoxid- und Eisenoxidhydratpartikel können mit jedem bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann gemäß einem bevorzugten Verfahren kobalthaltiges Eisenoxidhydrat durch Hinzufügung eines Kobaltsalzes während des Syntheseprozesses des Eisenoxidhydrats hergestellt werden. Als Alternative könnte Kobalt auf der Oberfläche der Ausgangspartikel aufgebracht werden, indem ein Kobaltsalz einer wäßrigen Suspension der Ausgangspartikel hinzugefügt und der pH-Wert eingestellt wird. Solche Verfahren können auch kombiniert verwendet werden. Wenn sie kombiniert verwendet werden, ist es erwünscht, 70% oder mehr, besonders bevorzugt 80% oder mehr, des Kobalt während der Eisenoxidhydratsynthesereaktion hinzuzufügen, da dieses Verfahren nach Auffassung der Erfinder eine gleichmäßigere Eisen/Kobalt-Legierung bereitstellt.

Zusätzlich zu Fe und Co können bei Bedarf andere Elemente, z. B. Al, Ni, B, Zn, P, Nd, Y, La, Si, Ca usw. in den Ausgangspartikeln enthalten sein. Al, B, Si, Nd, Y und La sind als Antisintermittel besonders zweckdienlich. Jedes einzelne Element kann in Mengen von 0,1 bis 15 Atom-%, bezogen auf die Fe-Menge, verwendet werden. Die Gesamtmenge dieser Elemente kann von etwa 3 bis 30 Atom-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Atom-%, bezogen auf die Fe-Menge, betragen. Diese zusätzlichen Elemente können mit jedem bekannten Verfahren hinzugefügt werden, einschließlich der oben erwähnten Verfahren für das Hinzufügen von Co.

Die Ausgangspartikel werden in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von etwa 350 bis etwa 600°C vorzugsweise thermisch reduziert, um ein Magnetlegierungspartikel auszubilden. Das Magnetlegierungspartikel hat vorzugsweise einen Hauptachsendurchmesser von 0,04 bis 0,12 µm und ein Längenverhältnis im Bereich von 4 bis 9. Geeignete wasserstoffhaltige Atmosphären sind Wasserstoffgas oder ein Gemisch aus Wasserstoff und einem Inertgas, z. B. Stickstoff. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, ist der Reduktionsgrad unzureichend, und die resultierenden Magnetlegierungspartikel haben nicht den gewünschten Sättigungsmagnetisierungspegel. Wenn die Temperatur zu hoch ist, erfolgt eine Sinterung, und die Koerzitivkraft des Magnetlegierungspartikels ist aufgrund der Partikelform unzureichend.

Ein Passivierungsschritt erfolgt, indem das Magnetlegierungserzeugnis des Reduktionsschrittes langsam oxidiert wird. Die Passivierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 20 bis etwa 100°C, besonders bevorzugt 25 bis 60°C, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Wenn die Temperatur unter 20°C liegt, ist die Dicke der Oxidschicht nicht ausreichend, um das Partikel vor einer Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung über die Zeit zu schützen. Wenn die Temperatur 100°C übersteigt, entsteht zuviel Oxid, und die Sättigungsmagnetisierung der Magnetlegierung verringert sich. Eine bevorzugte sauerstoffhaltige Atmosphäre weist Luft, mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, gemischt, auf. Die sauerstoffhaltige Atmosphäre kann bei Bedarf befeuchtet sein. Geeignete Konzentrationen des Wasserdampfs liegen im Bereich von 0,3 bis 50 g/m³, besonders bevorzugt 0,3 bis 20 g/m³.

Obwohl eine konstante Sauerstoffkonzentration verwendet werden kann, wird die Sauerstoffkonzentration vorzugsweise im Verlaufe der Oxidation langsam erhöht. Dadurch kann die Behandlung in einer kürzeren Zeitdauer erfolgen, als wenn der Sauerstoffpegel konstant gehalten würde. Vorzugsweise beträgt die Sauerstoff-Anfangskonzentration 0,02 bis 1,0 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 Vol.-%, bezogen auf das Gesamt-Volumen der Gaszuführung. Wenn die Sauerstoffkonzentration kleiner als 0,02% ist, kann der Passivierungsprozeß eine lange Zeit erfordern. Sauerstoff-Anfangskonzentrationen, die größer sind als 1,0 Vol.-%, können eine schnelle Oxidation und ungleichmäßige Oxidschichten bewirken. Nachdem eine anfängliche Oxidation erfolgt ist, kann die Sauerstoffkonzentration im Bereich von 0,02 bis 21,0 Vol.-%, vorzugsweise 1,0 bis 21,0 Vol.-%, liegen. Wenn die Konzentration höher als 21,0 Vol.-% ist, kann eine zu hohe Oxidation erfolgen, oder die

Oxidation kann zu schnell erfolgen.

Die passivierten Partikel werden dann in einer Inertgasatmosphäre bei einer Temperatur von 120 bis 450°C geglüht bzw. getempert. Beispiele für geeignete Inertgase sind Stickstoff, Argon, Helium usw. oder Gemische aus solchen Gasen. Das Inertgas kann auch Wasserdampf in Mengen von 0,3 bis 50 g/m³, vorzugsweise 0,3 bis 20 g/m³, enthalten. Wenn die Temperatur unter 120°C liegt, ist die Stabilität der Sättigungsmagnetisierung nicht ausreichend. Wenn die Temperatur 450°C überschreitet, wird die Sättigungsmagnetisierung zu gering, und die Koerzitivkraftstabilität beginnt sich zu verschlechtern.

Nach dem Glühschritt werden die Partikel vorzugsweise einem weiteren Oxidationsprozeß unterzogen, um aktive Stellen, die im Ergebnis einer Diffusion des Sauerstoffs während des Glühprozesses entstehen, aufzulösen. Dieser zweite Oxidationsschritt ist vorzugsweise eine langsame Oxidation. Dies stabilisiert die Magnetlegierungspartikel weiter. Ein solcher Schritt erfolgt vorzugsweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von weniger als 60°C. Wenn die Temperatur 60°C übersteigt, kann eine zu starke Oxidation erfolgen, was zu einer Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung führt. Das sauerstoffhaltige Gas kann Luft oder ein Gemisch aus Luft mit einem Inertgas sein. Vorzugsweise ist die Konzentration des Sauerstoffs mindestens während eines Teils, wenn nicht während des gesamten Behandlungsschrittes, niedriger als die Konzentration, die während des anfänglichen Oxidationsschrittes verwendet wird.

Alle Verfahrensschritte können in der Reduktionskammer nach dem thermischen Reduktionsschritt erfolgen. Als Alternative können nach dem Reduktionsschritt die Magnetlegierungspartikel in einer Inertatmosphäre vor dem Passivierungs- und dem Glühschritt in ein getrenntes Reaktionsgefäß überführt werden.

Die Partikel, die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultieren, haben vorzugsweise einen Hauptachsendurchmesser im Bereich von 0,04 bis 0,12 µm, besonders bevorzugt 0,06 bis 0,1 µm. Wenn die Hauptachse kleiner als etwa 0,04 µm ist, ist der Anteil am Partikel, der die Oxidpassivierungsschicht darstellt, erhöht, und es wird schwierig, ausreichende Sättigungsmagnetisierungspegel zu erreichen. Wenn die Hauptachse größer als etwa 0,12 µm ist, sind hohe Koerzitivkräfte schwer zu erreichen.

Ebenso nähert sich das Partikel, wenn der Nebenchsendurchmesser zu klein ist, einem Superparamagnetismus, und die Koerzitivkraft und die Sättigungsmagnetisierungen sind geringer. Daher haben die Partikel vorzugsweise ein Längenverhältnis (Hauptachse : Nebenchse) von 4 oder größer, besonders bevorzugt etwa 4 bis 10 und am meisten bevorzugt etwa 5 bis 8. Dies umfaßt z. B. zapfenförmige, spindelförmige, säulenförmige, reiskornförmige Partikel usw. Spindelförmige Partikel werden bevorzugt, da sie in einer engen Größenverteilung und ohne wesentliches Auftreten von Dendriten leichter herzustellen sind. Somit ist es einfacher, spindelförmige Partikel mit hoher Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung herzustellen. Wenn das Längenverhältnis unter 4 liegt, ist hohe Koerzitivkraft schwer zu erreichen. Wenn das Längenverhältnis über 10 liegt, ist hohe Sättigungsmagnetisierung schwer zu erreichen.

Die mit diesem Verfahren erzeugten Metallegierungspartikel weisen etwa 15 bis 45 Atom-%, vorzugsweise 20 bis 45 Atom-% Co, bezogen auf eine vorhandene Fe-Menge, d. h. $100 \times (\text{Co-Atome} / \text{Fe-Atome})$, auf. Wenn weniger als 15 Atom-% Kobalt verwendet wird, wird keine Verbesserung der Koerzitivkraft erreicht. Wenn mehr als 45 Atom-% Kobalt verwendet wird, beginnt die Sättigungsmagnetisierung sich zu verringern.

Vorzugsweise haben diese Metallegierungspartikel Koerzitivkräfte, die größer als 1800 Oe, besonders bevorzugt 1800 bis 2500 Oe und am meisten bevorzugt 2000 bis 2400 Oe sind. Wenn Koerzitivkräfte kleiner als 1800 Oe sind, haben Magnetaufzeichnungsträger, die mit den Partikeln ausgeführt sind, schlechtere Frequenzkennwerte. Wenn die Koerzitivkraft 2500 Oe übersteigt, sind bestimmte Aufzeichnungs/Wiedergabeköpfe ungeeignet. Die Sättigungsmagnetisierung der Metallegierungspartikel, die in dem Verfahren entstehen, ist vorzugsweise größer oder gleich 130 EME/g bzw. elektromagnetische Einheiten/g, besonders bevorzugt größer als 135 EME/g. Wenn die Sättigungsmagnetisierung kleiner als 130 EME/g ist, hat ein magnetischer Aufzeichnungsträger, der aus den Partikeln hergestellt ist, nicht die hohe Magnetflußdichte, die für einen magnetischen Aufzeichnungsträger hoher Dichte erwünscht ist.

Die Verschlechterungen der Koerzitivkraft und der Sättigungsmagnetisierung werden nach einer beschleunigten Alterungsprüfung bestimmt. Die beschleunigte Alterungsprüfung umfaßt Speichern der Partikel bei 60°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% für eine Woche. Die Verschlechterung der Koerzitivkraft ΔH_c wird als Prozentangabe der anfänglichen Koerzitivkraft folgendermaßen berechnet: einhundertmal die anfängliche Koerzitivkraft (H_{ci}) minus der Koerzitivkraft nach der Alterung (H_{cf}), geteilt durch die anfängliche Koerzitivkraft (H_{ci}), d. h. $100 \times (H_{ci} - H_{cf}) / H_{ci}$. Die Verschlechterung der Koerzitivkraft der Partikel, die in diesem Verfahren hergestellt werden, ist vorzugsweise kleiner als 6%, besonders bevorzugt kleiner als 4%. Die Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung $\Delta \sigma_s$ wird als Prozentangabe der Sättigungsmagnetisierung folgendermaßen berechnet: einhundertmal die anfängliche Sättigungsmagnetisierung (σ_{si}) minus der Sättigungsmagnetisierung nach der Alterung (σ_{sf}), geteilt durch die anfängliche Sättigungsmagnetisierung (σ_{si}), d. h. $100 \times (\sigma_{si} - \sigma_{sf}) / \sigma_{si}$. Die Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung der in diesem Verfahren hergestellten Partikel ist vorzugsweise kleiner als 8%, besonders bevorzugt kleiner als 6%.

Die Erfindung wird ferner anhand der folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiele

Prüfverfahren und -vorrichtungen

Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung wurden mit einem Vibrierprobenmagnetometer, VSM-3S-15 von Toei Industries, Ltd. in einem externen Feld von 10 kOe gemessen. Spezifische Oberflächen der Partikel wurden mit einem Monosorb MS-11 von Quantachrome Ltd. unter Verwendung des BET-Verfahrens mit Stickstoffgas gemessen.

Röntgenstrahlbeugung wurde verwendet, um den Röntgenstrahl-Partikeldurchmesser (D110) in der zur Kristallebene (110) normalen Richtung zu messen. Der Wert wird anhand der Scherrer-Gleichung aus den Beugungsspitzen der Kristallebene berechnet:

$D_{110} = K\lambda/\beta\cos\theta$, wobei gilt:

K = Scherrer-Konstante, 0,9

λ = Wellenlänge des Röntgenstrahls (0,1935 nm)

β = halbe Bandbreite der wahren Brechungsspitze nach Korrektur für die Gerätebandbreite auf der Grundlage des Geräts (rad)

θ = Beugungswinkel

Der Si-Gehalt wurde mit einem Röntgenstrahlfluoreszenz-Analysegerät Modell 3063 M von Rigaku Denki Industries, Ltd. nach dem Prüfverfahren JIS K0119 gemessen.

Der Gehalt an Al, Co, B und Seltenerdelementen wurde mit einem Induktivkopplungs-Plasmaemissionsanalysegerät Modell SPS 4000 von Seiko Instruments, Inc. gemessen.

Beschleunigte Alterungsprüfungen wurden durchgeführt, indem die Partikel bei einer konstanten Temperaturumgebung von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% für eine Woche aufbewahrt wurden. Die Stabilität wurde durch Vergleich der Ergebnisse vor und nach der Lagerung berechnet.

Beispiel 1

Eine wäßrige Suspension spindelförmiger Goethitpartikel mit einem durchschnittlichen Hauptachsendurchmesser von 0,12 µm und einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 6,9 wurde bereitgestellt. Die Partikel enthielten 21 Atom-% Co und 0,20 Atom-% Si, bezogen auf die Fe-Menge. Neodymnitrat-6-hydrat (5,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Goethit-Ausgangspartikel), Kobaltacetat-4-hydrat (10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Goethit-Ausgangspartikel) und Borsäure (15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Goethit-Ausgangspartikel) wurden der Suspension hinzugefügt und für 10 min gerührt. Wäßriges Ammoniak wurde hinzugefügt, der pH-Wert auf 9,5 eingestellt und eine Filterung mit einer Filterpresse durchgeführt. Die Partikel wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet, um modifizierte Goethitpartikel zu erzeugen.

Die Goethitpartikel wurden in Luft auf 400°C erwärmt, um Hämatitpartikel herzustellen. Fünfhundert Gramm Hämatitpartikel wurden einer Festbettreduktionskammer hinzugefügt. Wasserstoffgas wurde in einer Menge von 35 Liter pro Minute zugeführt, und die Reagenzien wurden auf 460°C erwärmt, bis der Abgastau- punkt 30°C erreichte (720 Minuten).

Das Wasserstoffgas wurde durch Stickstoffgas ersetzt, und das System wurde dann auf 40°C abgekühlt. Ein Gasgemisch von 35 l/min N₂ und 0,4 l/min Luft, die mit 1 g/m³ Dampf befeuchtet war, wurde zugeführt, und die Temperatur wurde bei 40°C gehalten. Die Sauerstoffkonzentration wurde schrittweise erhöht, als sich die Wärmeerzeugung, die durch die Oberflächenoxidation bewirkt wurde, stabilisierte. Die Sauerstoff-Endkonzentration betrug 35 l/min N₂ und 3,0 l/min Luft.

Dann wurde Stickstoff allein in einer Menge von 35 l/min zugeführt, und die Temperatur wurde für 1 h auf 250°C erhöht. Nach dem Abkühlen des Systems auf 40°C wurde der zweite Oxidationsschritt begonnen. Stickstoff mit 35 l/min und Luft mit 0,4 l/min wurden dem Reaktor zugeführt, und die Temperatur wurde bei 40°C gehalten. Die Sauerstoffkonzentration wurde schrittweise erhöht, als sich die Wärmeerzeugung, die durch die Oberflächenoxidation bewirkt wurde, stabilisierte. Die Sauerstoff-Endkonzentration betrug 35 l/min N₂ und 2,0 l/min Luft. Die Luftzuführung wurde beendet, und das System wurde mit N₂ gespült.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel zeigte, daß die Partikel spindelförmig waren, wobei eine durchschnittliche Hauptachse 0,085 µm und ein Längenverhältnis 6,1 betrug. Die Kristallgröße (D110) betrug 15,9 nm. Der Kobaltgehalt betrug 25 Atom-%, bezogen auf die Fe-Menge. Die anfängliche Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung betrugen 2144 Oe bzw. 138,9 EME/g. Nach der Alterung betrug die Verschlechterung der Koerzitivkraft 1,4% und die Verschlechterung der Sättigungsmagnetisierung 4,3%.

Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Zusätzliche Magnetlegierungspartikel wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei allerdings die Verfahrensbedingungen verändert wurden, wie in Tabelle 1 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 zeigen negative Wirkungen, wenn die Glühtemperatur entweder zu niedrig oder zu hoch ist. Die Vergleichsbeispiele 3 und 5 zeigen negative Auswirkungen auf die Koerzitivkraft, wenn Kobalt nicht in den erforderlichen Mengen verwendet wird. Das Vergleichsbeispiel 4 zeigt die negativen Wirkungen, wenn das Partikel nach der Passivierung nicht geglüht wird.

Tabelle 1

Herstellungsbedingungen											
Ausgangspartikel				therm. Reduktion	Passivierung			Glühverfahren	zweites Oxidationsverfahren		
Art	Co (Atom-%)	Stufe, in der Co hinzugefügt wird, und in dieser Stufe hinzugefügte Menge (Atom-%)	andere Elemente (Atom-%)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Dampfkonz.; (g/m ³)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Temperatur (°C)
erf. Bsp. 2 spindel-förmiges Hämatitpartikel	34,3	bei Goethitbildung: 30 auf Goethitoberfläche: 4,3	Si: 1,5 B: 9,2 Y: 3,2	460	0,30	2,14	1,5	40	0,30	0,24	1,50 40
erf. Bsp. 3* spindel-förmiges Hämatitpartikel	29,4	bei Goethitbildung: 25 auf Goethitoberfläche: 4,4	Al: 6,2 Si: 2,0 Y: 4,4	520	0,12	5,0	4,5	25	180	0,12	1,90 25
erf. Bsp. 4 spindel-förmiges Hämatitpartikel	41,6	bei Goethitbildung: 35 auf Goethitoberfläche: 6,6	Al: 3,0 Si: 1,5 B: 12,3 Nd: 2,6	470	0,18	3,50	0,5	40	400	0,18	1,50 40
erf. Bsp. 5 spindel-förmiges Hämatitpartikel	18,0	bei Goethitbildung: 18	Al: 2,9 B: 10,6 Nd: 2,0	450	0,18	2,14	-	25	250	0,18	1,50 25
erf. Bsp. 6 spindel-förmiges Hämatitpartikel	35,0	bei Goethitbildung: 35	Al: 7,3 Si: 1,5 Nd: 2,8	550	0,18	2,14	1,5	25	300	0,18	1,50 20
erf. Bsp. 7 spindel-förmiges Hämatitpartikel	16,0	bei Goethitbildung: 16	Al: 3,0 Si: 1,7 B: 7,5 Nd: 1,4	470	0,20	2,00	1,0	50	300	0,15	1,00 30

* in befeuchtetem N₂ gegläht und im Fließbett reduziert und passiviert

Herstellungsbedingungen												
Ausgangspartikel				therm. Reduktion	Passivierung			Glühverfahren	zweites Oxidationsverfahren			
Art	Co (Atom-%)	Stufe, in der Co hinzugefügt wird, und in dieser Stufe hinzugefügte Menge (Atom-%)	andere Elemente (Atom-%)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Dampf-konz. (g/m ³)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Temperatur (°C)	
erf. Bsp. 8 spindel-förmiges Hämatit-partikel	20,0	bei Goethitbildung: 20	Si: 2,0 B: 10,5 Nd: 1,5	450	0,18	2,14	1,0	40	200	0,18	1,50	25
erf. Bsp. 9 spindel-förmiges Hämatit-partikel	37,2	bei Goethitbildung: 35 auf Goethitoberfläche: 2,2	Al: 3,0 Si: 0,5 B: 8,0 Y: 4,3	470	0,25	2,14	1,5	40	250	0,20	1,50	30
Vgl.-bsp. 1 spindel-förmiges Hämatit-partikel	25,3	bei Goethitbildung: 21 auf Goethitoberfläche: 4,3	Si: 2,0 B: 11,5 Nd: 1,4	460	0,24	1,66	1,0	40	80	0,24	1,11	40
Vgl.-bsp. 2 spindel-förmiges Hämatit-partikel	25,3	bei Goethitbildung: 21 auf Goethitoberfläche: 4,3	Si: 2,0 B: 11,5 Nd: 1,6	460	0,24	1,66	-	40	550	0,24	1,11	40
Vgl.-bsp. 3 spindel-förmiges Hämatit-partikel	8,0	bei Goethitbildung: 8	Al: 2,9 Si: 1,0 B: 9,0	450	0,18	2,14	-	25	400	0,18	1,50	25
erf. Bsp. 10 spindel-förmiges Hämatit-partikel	20,0	bei Goethitbildung: 20	Si: 2,0 B: 10,5 Nd: 1,5	450	1,50	2,14	1,0	40	200	0,18	1,50	40
erf. Bsp. 11 spindel-förmiges Hämatit-partikel	20,0	bei Goethitbildung: 20	Si: 2,0 B: 10,5 Nd: 1,5	450	0,18	2,14	0,5	40	200	2,00	2,00	25

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Herstellungsbedingungen												
Ausgangspartikel				therm. Reduktion	Passivierung				Glühverfahren	zweites Oxidationsverfahren		
Art	Co (Atom-%)	Stufe, in der Co hinzugefügt wird, und in dieser Stufe hinzugefügte Menge (Atom-%)	andere Elemente (Atom-%)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Dampf-konz. (g/m ³)	Temperatur (°C)	Temperatur (°C)	O ₂ -Anf.-konz. (V.-%)	O ₂ -Endkonz. (V.-%)	Temperatur (°C)
Vgl.-bsp. 4 spindel-förmiges Hämatit-partikel	18,0	Bertholoid in Polyalkohol: 18,0	Al: 3,0 Si: 1,5 B: 9,1 Nd: 1,5	460	0,30	2,14	-	25	-	-	-	-
Vgl.-bsp. 5 spindel-förmiges Hämatit-partikel	-	-	Al: 3,0 Si: 1,5 B: 8,2 Nd: 1,3	480	0,30	2,14	-	40	400	0,30	1,50	30
erf. Bsp. 12 spindel-förmiges Hämatit-partikel	40,6	auf Goethitoberfläche: 40,6	Al: 3,0 Si: 1,5 B: 12,3 Nd: 2,6	470	0,18	3,50	0,5	40	400	0,18	1,50	40
erf. Bsp. 13 spindel-förmiges Hämatit-partikel	30,0	bei Goethitbildung: 22 auf Goethitoberfläche: 8	Al: 12,0 Y: 8	520	0,12	1,90	0,5	40	250	0,12	1,19	40

Tabelle II

Partikeleigenschaften															
	erfindungs- gemäße u. Vgl.- bsp.	Haupt- achsen- durch- messer (μm)	Neben- achsen- durch- messer (μm)	Längen- verhältnis	Röntgen- strahl- durch- messer D110 (nm)	Co- Gehalt (Atom-%)	Al- Gehalt (Atom-%)	Si- Gehalt (Atom-%)	B- Gehalt (Atom-%)	Seiten- erd- gehalt (Atom-%)	Koerzi- tiv- kraft Hc (Oe)	Sätt.- magnet- isierung σ_s (EME/g)	Recht- eckig- keits- verhältnis (σ_x/σ_y)	AHC (%)	Aus magnet- isches Moment (%)
	erf. Bsp. 2	0,091	0,0149	6,2	17,0	34,3	-	1,5	9,2	Y: 3,2	2215	144,3	0,527	0,1	4,8
	erf. Bsp. 3	0,088	0,0147	6,0	18,1	29,4	6,2	2,0	-	Y: 4,4	2081	140,0	0,520	1,6	5,9
	erf. Bsp. 4	0,074	0,0138	5,4	16,1	41,6	3,0	1,5	12,3	Nd:2,6	2100	138,0	0,521	0,0	6,0
	erf. Bsp. 5	0,099	0,0151	6,5	17,8	18,0	2,9	-	10,6	Nd:2,0	2006	136,8	0,516	3,2	4,0
	erf. Bsp. 6	0,069	0,0135	5,1	16,8	35,0	7,3	1,5	-	Nd:2,8	2030	136,5	0,511	1,5	3,5
	erf. Bsp. 7	0,114	0,0161	7,1	18,4	16,0	3,0	1,7	7,5	Nd:1,4	1816	133,5	0,506	3,7	2,6
	erf. Bsp. 8	0,089	0,0137	6,5	15,3	20,0	-	2,0	10,5	Nd:1,5	2050	131,0	0,512	2,0	5,8
	erf. Bsp. 9	0,092	0,0151	6,1	17,4	37,2	3,0	0,5	8,0	Y: 4,3	2311	138,0	0,529	0,8	4,3
	Vgl.- bsp. 1	0,085	0,0140	6,1	15,9	25,3	-	2,0	11,5	Nd:1,4	2110	146,0	0,520	1,0	12,3
	Vgl.- bsp. 2	0,085	0,0140	6,1	15,9	25,3	-	2,0	11,5	Nd:1,6	2050	126,1	0,510	6,2	1,8
	Vgl.- bsp. 3	0,101	0,0150	6,7	17,2	8,0	2,9	1,0	9,0	Nd:1,5	1910	125,5	0,516	10,1	1,6
	erf. Bsp. 10	0,089	0,0137	6,5	14,8	20,0	-	2,0	10,5	Nd:1,5	1950	121,0	0,500	1,8	1,0

Partikeleigenschaften															
	erfindungs- gemäße u. Vgl.- bsp.	Haupt- achsen- durch- messer (μm)	Neben- achsen- durch- messer (μm)	Längen- verhält- nis	Röntgen- strahl- durch- messer D110 (nm)	Co- Gehalt (Atom-%)	Al- Gehalt (Atom-%)	Si- Gehalt (Atom-%)	B- Gehalt (Atom-%)	Selten- erd- gehalt (Atom-%)	Koerzi- tiv- kraft Hc (Oe)	Sätt.- magnet- isierung (EME/g)	Recht- eckig- keits- verhält- nis (σ_z/σ_s)	ΔH_c (%)	Aus- magnet- isches Moment (%)
	erf. Bsp. 11	0,089	0,0137	6,5	14,8	20,0	-	2,0	10,5	Nd:1,5	1995	126,5	0,507	1,9	1,7
	Vgl.- bsp. 4	0,093	0,0145	6,4	16,0	18,0	3,0	1,5	9,1	Nd:1,5	1930	134,0	0,500	4,0	10,2
	Vgl.- bsp. 5	0,086	0,0133	6,5	14,7	0,0	3,0	1,5	8,2	Nd:1,3	1790	110,3	0,498	12,3	3,2
	erf. Bsp. 12	0,072	0,0138	5,4	16,4	40,6	3,0	1,5	12,3	Nd:2,6	1850	124,0	0,498	4,2	7,2
	erf. Bsp. 13	0,091	0,0153	6,0	16,1	30,0	12,0	-	-	Y: 8	2245	144,1	0,525	0,9	5,5

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Magnetlegierungspartikeln mit den Schritten:

- a) Bereitstellen eines Ausgangsstoffs, der aus der Gruppe gewählt wird, die aus Eisenoxidhydratpartikeln und Eisenoxidpartikeln besteht, wobei das Ausgangspartikel von etwa 15 bis etwa 45 Atom-% Co, bezogen auf die vorhandene Fe-Menge, aufweist, 5
 - b) Reduzieren der Ausgangspartikel zu Magnetlegierungspartikeln,
 - c) Passivieren der Magnetlegierungspartikel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen etwa 20 und 100°C,
 - d) Glühen der passivierten Magnetlegierungspartikel in einer Inertatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 120 bis etwa 450°C und 10
 - e) weiteres Oxidieren der geglühten Magnetlegierungspartikel in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ausgangspartikel einen durchschnittlichen Hauptachsendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 0,18 µm und ein durchschnittliches Längenverhältnis haben, das größer als 4 ist. 15
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Ausgangspartikel ferner Antisintermittel aufweisen.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Reduktionsschritt in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von 350 bis 600°C erfolgt.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der weitere Oxidationsschritt in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von weniger als 60°C erfolgt. 20
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Sauerstoffkonzentration im Passivierungsschritt langsam erhöht wird.
 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Sauerstoff-Anfangskonzentration 0,02 bis 1,0 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Gaszuführung, beträgt.
 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Sauerstoff-Endkonzentration 1,0 bis 21,0 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Gaszuführung, beträgt. 25
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Ausgangsstoff 20 bis 45 Atom-% Co, bezogen auf die vorhandene Fe-Menge, aufweist.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Ausgangsstoff Eisenoxidhydrat ist und mindestens 70% des Kobalts im Ausgangsstoff bei der Synthese des Eisenoxidhydrats hinzugefügt wurde. 30
 11. Magnetlegierungspartikel, herstellbar mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10. 35

- Leerseite -